

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP00/02424



REC'D 15 MAY 2000	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

09/926181

Die Herren Professor Dr. Wilhelm Barthlott und Dr. Christoph Neinhuis,
beide in Bonn/Deutschland haben eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden, ablösbaren Oberflächen“

am 25. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen
Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
B 05 D 5/08 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 18. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

J. Müller

Aktenzeichen: 199 13 602.5

Waasmare.

Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden, ablösbaren Oberflächen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen.

Die Reinigung der Oberflächen von Gegenständen hat erhebliche technische und wirtschaftliche Bedeutung, und zwar teilweise aus optischen und ästhetischen Gründen und teilweise aus technischen Gründen, insbesondere wenn es sich um lichtdurchlässige Oberflächen handelt, die zur Erhaltung ihrer Funktion von Zeit zu Zeit gereinigt werden müssen.

Es hat nicht an Versuchen gemangelt, technische Oberflächen zu schaffen, die schmutzabweisend und/oder selbstreinigend sind. Die Hersteller von Polymerfolien oder Polymerplatten haben versucht, dieses Problem zu lösen, indem sie möglichst glatte Oberflächen erzeugen und diese Oberflächen entweder extrem hydrophob oder extrem hydrophil gemacht haben. Beispiele hierfür sind Oberflächen aus dem extrem hydrophoben Teflon oder die extrem hydrophilen "No-drop-Beschichtungen", auf denen Wasser und Schmutz tropfenfrei ablaufen kann.

Die CH-PS-26 82 58 beschreibt wasserabstoßende Oberflächen, die mit Wasser einen Kontaktwinkel über 120° aufweisen. Sie werden Gewonnen durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silikagel auf einer Unterlage, wobei das Pulver zuvor hydrophobiert wird durch organische Siliciumverbindungen. Die

Aufbringung erfolgt zusammen mit härtbaren Harzen oder aus Lösungen mit organischen Lösungsmitteln. Dauerhaft hydrophobe Oberflächen sind so nicht herstellbar. Es finden sich auch keine Hinweise auf die Korngrößen oder Korngrößenverteilung der Pulver. Die Eigenschaften der so erhaltenen Oberflächen werden mit denen der Blätter der Kapuzinerkresse verglichen. Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß es dabei weder bekannt war noch technisch analysierbar war, worauf die Eigenschaften der Blattoberfläche von Kapuzinerkresse beruhen. Jetzt durchgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß die Kapuzinerkresse eine extrem feine Ultrastruktur aufweist mit Strukturelementen kleiner als 2 µm.

Die US-P-3,354,022 beschreibt eine wasserabstoßende Oberfläche mit Erhöhungen und Vertiefungen und einem Luftgehalt von mindestens 60%, bei der sich ein Oberflächenkontaktwinkel von mehr als 90° einstellt.

Die DE-PS-10 23 217 beschreibt eine Form zum Herstellen von Formkörpern mit rauher Oberfläche. Die Form soll zur Herstellung von Formteilen aus Kautschuk oder Kunststoff mit rauher Oberfläche dienen. Dazu werden die Wandungen der Form überzogen mit grobem Korundpulver und einem Einbrennlack. Die Formen erzeugen Produkte mit gelegentlichen Vertiefungen und daher verbesserten Hafteigenschaften. Es wird sogar die übliche Vulkanisationshaut vermieden. Die so erhaltenen Oberflächen sind beispielsweise gut beschriftbar. Die Produkte sind somit sicherlich nicht mit bewegtem Wasser selbstreinigend.

Die JP-A-62-191447 beschreibt ein Verfahren, um die Wasserabstoßung einer Oberfläche zu erhöhen. Dazu wird ein Plasmapolymerefilm aufgetragen, dieser durch Ätzen angeraut und ein zweiter Plasmapolymerefilm aufgetragen.

Die JP-A-3-174279 (Abstract) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von matten, dekorativen Oberflächen auf Bögen oder Folien. Sie werden hergestellt durch Lacke,

die mittels ionisierender Strahlen angehärtet und in welche in nicht spezifizierter Weise nicht näher spezifizierte Muster aufgeprägt werden. Sie werden dann durch weitere Bestrahlung völlig ausgehärtet.

Die eingehenden Untersuchungen des Anmelders haben zu dem überraschenden Ergebnis geführt, daß es technisch möglich ist, die Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen, indem man sie künstlich mit einer Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen versieht, wobei darauf zu achten ist, daß der Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstruktur im Bereich von 0,1 bis 200 μm , vorzugsweise 0,1 bis 100 μm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 0,1 bis 100 μm , vorzugsweise 0,1 bis 50 μm liegen, und wobei darauf zu achten ist, daß diese Erhebungen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien bestehen und darauf geachtet wird, daß die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien ablösbar sind (vgl. WO 96/04123).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen zu entwickeln, wobei diese mit Detergenzlösungen ablösbar sind. Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen, die Erhebungen und Vertiefungen aufweisen, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 0,1 bis 100 μm liegt, beruht auf der Auftragung eines hydrophoben Materials auf einer Oberfläche und anschließender Trocknung, wobei das aufgetragene Material mit wäßrigen Detergenzlösungen ablösbar ist. Das hydrophobe Material kann dabei in Form einer Lösung, Dispersion oder Emulsion vorliegen.

"Mit Detergenzien ablösbar" bedeutet, daß das aufgetragene Material durch Einwirkung von wäßrigen Detergenzlösungen – zumindest bei längerfristiger Einwirkung – durch Auflösung zumindest von Teilen des aufgetragenen Materials abgelöst werden. Solche erfindungsgemäß aufgetragenen Materialien sind auch mechanisch ablösbar, beispielsweise durch Bürsten, Kratzen oder Hochdruckreinigung mit Wasser.

In einer Ausführungsform ist das hydrophobe Material ein Wachs, das selbstorganisierend eine mikrostrukturierte selbstreinigende Oberfläche bildet.

In einer anderen Ausführungsform enthält die Lösung, Dispersion oder Emulsion Festteilchen. Diese können selbst hydrophob oder hydrophil sein, wenn sie zusammen mit hydrophoben Materialien wie beispielsweise Wachsen eingesetzt werden.

Das Auftragen des hydrophoben Materials kann durch Aufsprühen, beispielsweise mittels einer Sprühdose oder einer Sprühpistole erfolgen. Je nach Art der geplanten Anwendung kann es vorteilhaft sein, daß das hydrophobe Material zusätzlich oleophob ist.

Es ist auch möglich, das hydrophobe Material durch Cotransport mit Wasser durch eine dampfdurchlässige Oberfläche zu transportieren.

Als hydrophobes Material eignen sich im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere sekundäre Alkohole und Alkandiole, β -Diketone, sekundäre Ketone und langkettige Alkane. Besonders geeignet sind Nonacosan-10-ol, Nonacosan-7,10-diol, Nonacosan-5,10-diol, Hentriacontan-12,14-dion, Hentriacontan-8,10-dion, Palmiton und andere hydrophobe Substanzen, die sich in flüchtigen Lösungsmitteln lösen und bei Verdampfen desselben durch Selbstorganisation eine hydrophobe wasserabstoßende Oberfläche bilden.

Technisch besonders bedeutungsvoll sind selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen, die lichtdurchlässig sind und die aus optischen, ästhetischen oder technischen Gründen diese Lichtdurchlässigkeit für lange Zeit behalten sollen. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren etc. Die Ablösbarkeit des hydrophoben Materials ist insbesondere vorteilhaft, wenn die selbstreinigenden Eigenschaften nur vorübergehend benötigt werden, beispielsweise während der Lagerung oder eines Transportes, sonst jedoch - beispielsweise aus ästhetischen Gründen - unerwünscht sind.

Von wirtschaftlicher und technischer Bedeutung ist aber auch die Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen bei Hausfassaden, Dächern, Denkmälern und Zelten sowie bei Innenbeschichtungen von Silos, Tanks oder Rohrleitungen, die entweder wässrige Lösungen enthalten oder leicht durch bewegtes Wasser rückstandsfrei gereinigt werden können. Von Interesse sind auch die Außenbeschichtungen von Fahrzeugen wie Autos, Zügen oder Flugzeugen.

Optimale Ergebnisse werden dann erzielt, wenn die Erhebungen der Oberflächenstrukturen dicht genug beisammenstehen, um eine Berührung der zwischen den Erhebungen liegenden Vertiefungen oder Absenkungen durch Wassertropfen zu vermeiden. Liegen die Erhebungen der Oberflächenstrukturen zu eng beieinander oder sind die Vertiefungen nicht tief genug, wirken sie wieder wie eine geschlossene Oberfläche und können dadurch besser benetzt werden. Es sollte daher angestrebt werden, daß mit zunehmendem Abstand der Erhebungen auch die Höhe der Erhebungen vom Untergrund zunehmen sollte. Die bisherigen Messungen haben ergeben, daß innerhalb der beanspruchten Grenzen für den Abstand und die Höhe der Erhebungen gute Ergebnisse erzielt werden. Optimale Ergebnisse liefern

Oberflächen mit Erhebungen, die 0,1 bis 50 μm aufweisen und bei denen der Abstand zwischen den Erhebungen 0,1 bis 100 μm beträgt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1:

Hentriacontan-14,16-dion wird als 0,1 %ige Lösung in Hexan oder Ethylacetat wird mit Hilfe einer Spraydose oder einer Spritzpistole auf eine beliebige Oberfläche gesprüht. Während des Verdampfens des Lösungsmittels bildet das Hentriacontan-14,16-dion durch Selbstorganisation Kristalle in Form kleiner Röhrchen, die in ihrer Mehrzahl einen Durchmesser von 0,2 μm und eine Länge von 0,5-5 μm haben. Durch diese Beschichtung wird eine benetzbare Oberfläche hydrophob und der Kontaktwinkel erhöht sich auf bis zu 160 °. Von derartigen Oberflächen werden kontaminierende Partikel durch bewegtes Wasser abgewaschen, wobei längerfristig auch die Beschichtung selber entfernt wird. Zur Erhöhung der Rauigkeit der Beschichtung kann der Lösung ein hydrophiles (z.B. Quarzmehl) oder hydrophobes Pulver (z.B. Teflon) beigemischt werden.

Beispiel 2:

Handelsüblicher Gips wird im Verhältnis 1:10:2 (Gewichtsprozent) mit Wasser und einem Silkonat (Wacker BS 15) gemischt und anschließend mit einem Pinsel oder einer Rolle aufgetragen. Beim Austrocknen bildet sich eine mikrorauhe Oberfläche, deren Struktur durch die nadelförmigen Kristalle des Gipses bestimmt wird. Diese sind nach dem Verdampfen des Wassers von einer Schicht des Hydrophobierungsmittels bedeckt. Die Kontaktwinkel auf einer derartigen Oberfläche betragen über 150°.

Beispiel 3:

Handelsüblicher Gips wird im Verhältnis 1:10:0,5 (Gewichtsprozent) mit Wasser und einem Silikonat (Wacker Silkon WI) gemischt und anschließend mit einer Spritzpistole aufgetragen. Beim Austrocknen bildet sich eine mikrorauhe Oberfläche, deren Struktur durch die nadelförmigen Kristalle des Gipses bestimmt wird. Diese sind nach dem Verdampfen des Wassers von einer Schicht des Hydrophobierungsmittels bedeckt. Die Kontaktwinkel auf einer derartigen Oberfläche betragen über 150°.

Beispiel 4:

Ein wasserdampfdurchlässiges Polymer (z.B. Polyurethan) wird auf einer Seite mit einer wachsartigen Substanz (z.B. Hentriacontan-14,16-dion) beschichtet, die sich durch die Fähigkeit zur Strukturbildung auszeichnet (siehe Beispiel 1). Läßt man Wasser durch das Polymer diffundieren, dann wird das Wachs cotransportiert und bildet auf der Oberfläche die gewünschten Mikrostrukturen.

Durch eine ausreichend große Menge Wachs läßt sich bei diesem System auch eine gewisse Nachhaltigkeit dahingehend erzielen, daß beschädigte oder erodierte Strukturen für eine gewisse Zeit nachgebildet werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen, die Erhebungen und Vertiefungen aufweisen, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 0,1 bis 100 μm liegt, indem eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, die ein hydrophobes Material enthält, aufgetragen und anschließend getrocknet wird, wobei das aufgetragene Material mit Detergenzien ablösbar ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Material ein Wachs ist, das beim Verdampfen des Lösungsmittels selbstorganisierend eine selbstreinigende Oberfläche bildet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Material wachsartige Substanzen wie primäre oder sekundäre Alkohole und Alkandiole, β -Diketone, sekundäre Ketone und langkettige Alkane sind.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, Dispersion oder Emulsion Festteilchen enthält.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen der Lösung, Dispersion oder Emulsion durch Aufsprühen erfolgt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen mittels einer Sprühdose oder einer Sprühpistole erfolgt.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Material zusätzlich oleophob ist.
8. Gegenstand mit einer Oberfläche, die Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 0,1 bis 200 µm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 0,1 bis 100 µm liegt, wobei zumindest die Erhebungen hydrophob sind und die Erhebungen aus Festteilchen bestehen und die Oberfläche mit einem hydrophobem Material überzogen ist.
9. Verwendung von sekundären Alkoholen und Alkandiolen, β-Diketonen, sekundären Ketonen und langkettigen Alkanen als hydrophobes Material zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen.
10. Verwendung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophobes Material Nonacosan-10-ol, Nonacosan-7,10-diol, Nonacosan-5,10-diol, Hentriacontan-12,14-dion, Hentriacontan-8,10-dion oder Palmiton verwendet werden.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Das Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen, die Erhebungen und Vertiefungen aufweisen, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 0,1 bis 100 μm liegt, erfolgt, indem eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, die ein hydrophobes Material enthält, aufgetragen und anschließend getrocknet wird, wobei das aufgetragene Material mit Detergenzien ablösbar ist.

